# NOTICE

SUR LES

# TRAVAUX SCIENTIFIQUES

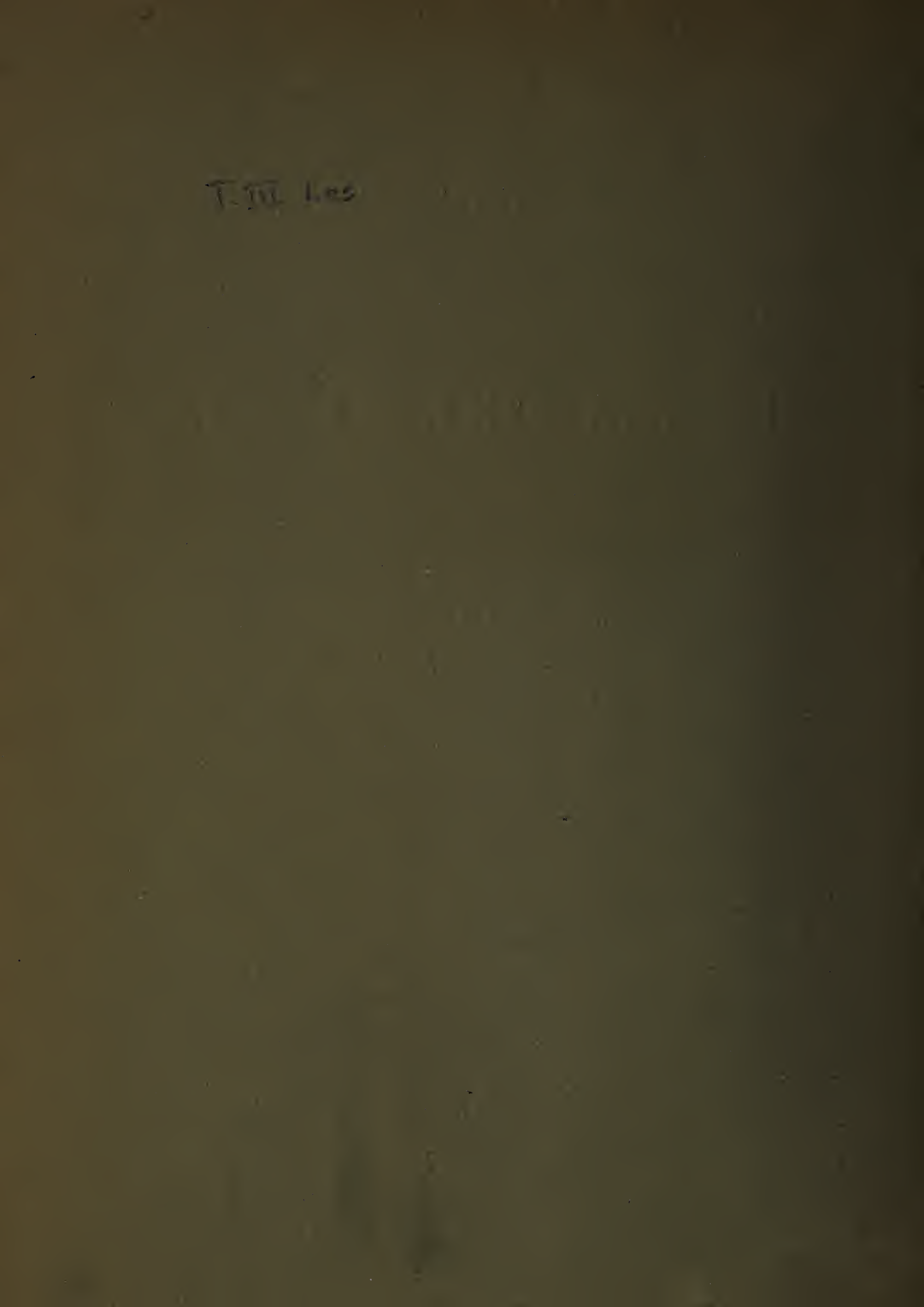
DE

M. Robert LESPIEAU

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
PROFESSEUR A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES
DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

1925


T. III. Les

# NOTICE

SUR LES

# TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Robert LESPIEAU

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
PROFESSEUR A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES
DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1925

## TITRES SCIENTIFIQUES

Bachelier de rhétorique et de philosophie.
Bachelier ès sciences.
1886. Élève à l'École Normale supérieure.
1888. Licencié ès sciences mathématiques.
1888. Licencié ès sciences physiques.
1889. Agrégé des sciences physiques (n° 4).
1891. Agrégé préparateur à l'École Normale supérieure.
1892. Professeur au Collège Chaptal.
1897. Docteur ès sciences.
1904. Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.
1904. Lauréat de l'Institut (partie du Prix Jecker).
1912. Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Paris.
1912 à 1919. Membre du Jury d'Agrégation des Sciences physiques.
1918. Lauréat de l'Institut (Prix Jecker).
1919. Professeur à l'École Centrale des Arts et Manufactures.
1921. Professeur sans chaire à la Faculté des Sciences de Paris.
1922. Professeur avec chaire à la Faculté des Sciences de Paris.
1922. Lauréat de l'Institut (Prix de Parville).

## TITRES HONORIFIQUES

1900. Officier d'Académie pour travaux au mont Blanc.
1900. Médaille d'honneur (argent, 2e classe).
1905. Officier de l'Instruction publique.
1916. Chevalier de la Légion d'honneur à titre militaire.
1923. Officier de la Légion d'honneur (promotion Pasteur).

# LISTES DES PUBLICATIONS

## Chimie générale. Chimie physique.

1. Poids moléculaires et formules développées (*Journal de Physique*, 1901).
2. Ébullioscope de M. Raoult (*Bull. Soc. ch.*, 3e série, t. III, p. 855).
3. Cryoscopie dans l'hydrate $SO^4 H^2, H^2 O$ (*Bull. Soc. ch.*, 3e série, t. XI, p. 71).
4. Ébullioscopie des sels en solution éthérée (*Comptes rendus*, t. 125, p. 1094).
5. Cryoscopie dans l'acide cyanhydrique (*Comptes rendus*, t. 140, p. 855).
6. Liquéfaction de l'allène et de l'allylène (en collaboration avec M. Chavanne), (*Comptes rendus*, t. 140, p. 1035).
7. Support pour mesures cryoscopiques (*Bull. Soc. ch.*, 4e série, t. III, p. 613).
8. *Sur la pression osmotique.* Conférence au laboratoire Friedel (Carré, éditeur, 1892)
9. *Tautomérie et Desmotropie* (Carré, éditeur, 1893).
10. Étude d'un fil télégraphique placé sur les glaciers du mont Blanc (*Comptes rendus*, t. 132, p. 606, au milieu d'un rapport de M. Janssen).
11. Pouvoir oxydant de l'air des glaciers du mont Blanc (*Bull. Soc. ch.*, 3e série, t. XXXV, p. 616).
12. Cryoscopie dans le tétrabromure d'acétylène (*Comptes rendus*, t. 169, p. 31).

## Écrits divers.

13. Notice sur Raoult, en préface du volume *Cryoscopie* de Raoult (*Collection Scientia*, Carré et Naud).
14. Article *Cryoscopie* (*Dictionnaire de Wurtz*, 2e Supplément).
15. Article *Ébullioscopie* (*Ibid.*).
16. Article *Desmotropie* (*Ibid.*).
17. Notice sur de Coppet (*Bull. Soc. ch.*, 4e série, t. XIII).
18. Notice sur Baubigny (*Bull. Soc. ch.*, 4e série, t. XIII).
19. Sur les notations chimiques (*Revue du mois*, 1913).
20. Divers Traités de Chimie pour l'Enseignement secondaire (Hachette, éditeur).
21. *La molécule chimique* (un volume in-16, Alcan, 1920) couronné par l'Académie des Sciences.
22. Cryoscopie, Ébullioscopie, Tonométrie : *Recueil de constantes physiques* (publication de la Société de Physique).

## Chimie organique.

*Publications aux « Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences ».*

23. Sur le dibromo-1.3-propène (t. 123, p. 1072).
24. Hexadiinediol (t. 123, p. 1295).
25. Action de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine (t. 127, p. 965).
26. Acide 3.4-dichlorobutanoïque (t. 129, p. 224).
27. Acide γ-chlorocrotonique (t. 130, p. 1410).
28. Dialdéhyde malonique bromée (t. 133, p. 538).
29. Produits d'addition de l'acide vinylacétique (t. 136, p. 1265).
30. Constitution du cyanure d'allyle (t. 137, p. 262).
31. Éther γ-chloracétylacétique (t. 138, p. 421).
32. Lactone oxycrotonique (t. 138, p. 1050).
33. Acide β-bromobutyrique (t. 139, p. 738).
34. Action de l'acide prussique sur l'épiéthyline (t. 140, p. 436).
35. Acide oxéthylcrotonique, acide éthylérythrique (t. 140, p. 723).
36. Lactone de l'acide érythronique racémique (t. 141, p. 42).
37. Synthèse de l'érythrite inactive (t. 144, p. 144).
38. Éthers méthyliques des allyl- et propargylcarbinols (t. 144, p. 1161).
39. Propargylcarbinol (en collaboration avec M. Pariselle) (t. 146, p. 1035).
40. Acide γ-oxytétrolique (en collaboration avec M. Viguier) (t. 146, p. 294).
41. Dérivés halogénés de l'acide γ-oxycrotonique (en collaboration avec M. Viguier) (t. 148, p. 419).
42. Bipropargyle, acide octadiinedioïque (en collaboration avec M. Vavon) (t. 148, p. 1331).
43. Méthylacétenylcarbinol (t. 150, p. 113).
44. Sur l'hydrogénation des composés acétyléniques (t. 150, p. 1761).
45. Condensation du bromure d'acroléine avec l'acide malonique (t. 151, p. 1359).
46. Sur un mode de préparation de certains alcools acétyléniques vrais (t. 152, p. 879).
47. Sur quelques propriétés de l'acroléine monobromée (t. 153, p. 951).
48. Sur l'éther diméthylique du pentinediol-1.5 et son hydrogénation (t. 154, p. 886).
49. Action de l'oxyde d'éthyle αβ-dichloré sur les dérivés magnésiens mixtes (en collaboration avec M. Bresch) (t. 156, p. 710).
50. Obtention de composés acétyléniques vrais à partir du bipropargyle (t. 157, p. 1439).
51. Passage des éthers diméthyliques des glycols acétyléniques à ces glycols (t. 158, p. 707).
52. Sur quelques dérivés de l'octadiinediol (t. 158, p. 1187).
53. Production de carbures acétyléniques vrais à partir de l'épidibromhydrine (en collaboration avec M. Bourguel) (t. 170, p. 1584).

54. Sur les phénylpropines (en collaboration avec M. Garreau) (t. 171, p. 111).
55. Action du propylène dibromé-1.3 sur le bromure d'isopropylmagnésium (t. 172, p 1236).
56. Dérivés de l'érythrite acétylénique $CH^2 OH.CH OH.C \equiv C.CH OH.CH^2 OH$ (t. 173, p. 1367).
57. Dinitrile β-oxyglutarique (t. 176, p. 754).
58. Dérivés de la glycérine $CH^2 OH.CH OH.C \equiv C CH^2 OH$ (t. 176, p. 1068).
59. Obtention de carbures deux fois acétyléniques vrais (t. 178, p. 1565).
60. Obtention de composés acétyléniques vrais à partir des dérivés magnésiens de l'acétylène (t. 179, p. 1606).
61. Sur le diacétylène (en collaboration avec M. Prévost) (t. 180, p. 675).
62. Sur l'hexabromure de diacétylène (en collaboration avec M. Prévost) (t. 180, p. 1347).

*Publications au « Bulletin de la Société chimique de France ».*

(3e série)

63. Nitration de la propylbenzine, t. III, p. 502).
64. Sur les épidibromhydrines (t. VI, p. 5).
65. Synthèse du picène (t. VI, p. 238).
66. Épidibromhydrine β (t. VI, p. 420).
67. Action du zinc en poudre sur quelques bromures en $C^3$ (t. VII, p. 260).
68. Sur quelques bromures en $C^4$ (t. XIII, p. 629).
69. Action du dibromopropène-1.3 sur le cyanure de potassium (t. XV, p. 390).
70. Éther diméthylique de l'hexadiinediol (t. XV, p. 548).
71. Hexadiinediol (t. XV, p. 982).
72. Sur le cyanure d'allyle (t. XXIX, p. 707).
73. Sur le cyanure d'allyle (t. XXXI, p. 659).
74. Acides alcools en $C^4$ obtenus par réaction de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine, l'épibromhydrine et l'épiéthyline (t. XXXIII, p. 460).
75. Sur la constitution du cyanure d'allyle (t. XXXIII, p. 55).

(4e série)

76. Condensation de l'éther chlorométhylique avec le dérivé dimagnésien de l'acétylène (en collaboration avec M. Dupont), t. I, p. 4).
77. Synthèse de l'acide érythronique racémique et de l'*i*-érythrite (t. I, p. 1112).
78. Rectification à un Mémoire de M. Picha (t. III, p. 404).
79. Alcool propargylique, hydrate, dérivés iodés (t. III, p. 638).
80. Sur la diméthyline du glycol $CH^2 OH - C \equiv C - CH^2 OH$ (en collaboration avec M. Dupont) (t. V, p. 308).
81. Sur l'éther γ-chloracétylacétique, réponse à M. Schlotterbeck (t. IX, p. 31).

82. Préparation des carbures acétyléniques vrais à partir du propylène dibromé-2.3 (t. XXIX, p. 528).
83. Action de l'éther dichloré sur le dérivé dimagnésien de l'acétylène (t. XXXI, p. 412).
84. Nitriles β-oxyglutarique, β-bromoglutarique et glutaconique (t. XXXIII, p. 725).
85. Obtention de carbures deux fois acétyléniques vrais (t. XXXVII, p. 421).
86. Sur le diacétylène (en collaboration avec M. Prévost) (t. XXXVII, p. ).

*Publications aux « Annales de Physique et Chimie ».*

87. Recherche sur les épidibromhydrines et les composés propargyliques (7e série, t. XI, p. 232).
88. Recherches sur divers composés acétyléniquse (8e série, t. XXVIII, p. 137).
89. Recherches sur divers composés acétyléniques, 2e Mémoire (9e série, t. II, p. 280).

# NOTICE

SUR LES

# TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

# M. R. LESPIEAU

## ORIENTATION GÉNÉRALE DES TRAVAUX

Dans un rapport sur le prix Jecker, M. Haller s'exprimait ainsi :

« En raison du milieu où il a fait ses études, et aussi de la déférence
» qu'il avait pour ses maîtres, M. Robert Lespieau s'est trouvé aux
» prises avec des difficultés d'ordre doctrinal dès le début de sa
» carrière. Impressionné par les écrits de Wurtz sur la théorie
» atomique, pressentant à son adoption une ère de progrès et de
» développements féconds pour la Chimie, il fut acquis aux doctrines
» de l'illustre novateur avant son entrée à l'École Normale supé-
» rieure. C'était l'époque des grandes controverses entre les partisans
» des idées nouvelles et ceux des équivalents dont le corps enseignant
» de nos grandes Écoles et de nos Lycées restait les défenseurs
» convaincus et militants.

» Cette situation explique l'orientation des recherches de M. Les-
» pieau à l'époque où, de simple élève, il devient le chercheur
» convaincu et l'expérimentateur habile qu'il s'est montré dans la
» suite. »

En effet, dans tous les cours de chimie qu'il m'avait été donné de suivre, si j'en excepte toutefois le dernier, celui de Charles Friedel, il n'avait été fait usage que de la notation en équivalents. Or,

dès la classe de philosophie, diverses lectures m'avaient conduit à juger celle-ci fort inférieure à la notation atomique.

Admis à l'École Normale, j'y trouvai des professeurs tout imprégnés du souvenir de Henri Sainte-Claire Deville. Ce chef d'école, dont les magnifiques découvertes avaient jeté tant de lustre sur le laboratoire de la rue d'Ulm, n'avait rencontré dans les doctrines de l'École atomiste ni la logique serrée, ni le respect absolu des faits que réclamait son esprit scientifique. Wurtz affirmait que l'hypothèse des atomes entraîne, comme conséquence, ce qu'on était convenu d'appeler la loi de Dalton. Deville répondait : non, cette loi parle de rapports simples, l'existence des atomes impliquerait seulement l'existence de rapports commensurables, et celle-ci l'expérience est impuissante à l'établir. Les formules atomiques, disait-on, découlent de l'hypothèse d'Avogadro. Non, répliquait Deville, cette hypothèse, si vous écrivez l'eau $H^2O$, ne vous permet pas les formules dont vous faites usage pour l'acide sulfurique, le chlorhydrate d'ammoniaque, l'hydrate de chloral, etc. Et c'est avec raison qu'il exigeait qu'on lui apporte des preuves convaincantes lorsqu'on essayait de justifier ces formules en faisant appel à une nouvelle hypothèse, celle d'une dissociation presque complète lors de la vaporisation des corps en question.

Deville ayant réalisé des découvertes d'une importance capitale, s'étant montré un directeur de laboratoire hors pair, avait inspiré un véritable culte à ses élèves, lesquels auraient considéré comme une sorte de sacrilège l'acte de se rallier à des doctrines que leur maître avait toujours combattues. Cela ne leur permettait pas de voir que plus la science progressait, et moins elle leur donnait raison. Tout ce qui semblait devoir favoriser leurs adversaires était accueilli par eux avec défiance, et la plupart du temps sévèrement critiqué.

Deux découvertes relativement récentes étaient particulièrement l'objet de leurs attaques; la cryoscopie et la stéréochimie; c'est qu'en effet toutes deux apportaient d'éclatantes confirmations aux formules en usage chez les atomistes.

Mais, à l'École Normale, et ce n'est pas là sa moindre originalité, on ne cherche pas à imposer les opinions, la discussion y est non

seulement permise, mais encore désirée. Je fus donc amené à défendre ce que l'on attaquait à tort selon moi, et par suite à m'intéresser tout spécialement à la cryoscopie, à la stéréochimie, et d'une façon générale à tout ce qui pouvait confirmer ou infirmer les théories régnantes en chimie organique.

En ce qui concerne ces dernières, j'ai toujours pensé qu'il fallait les étayer par des faits, mais en prenant, autant que possible, ceux-ci dans le domaine des corps à formules simples. Les réactions des composés renfermant un grand nombre d'atomes, ou présentant simultanément beaucoup de fonctions, peuvent être fort compliquées, et par suite ne pas fournir à l'appui d'une thèse des arguments sufflsamment nets pour être très convaincants.

Avant de songer à contribuer dans une mesure quelconque au progrès de la chimie organique, il fallait commencer par en apprendre la technique. C'est dans le but de me familiariser avec celle-ci qu'au sortir de l'École Normale, bien qu'on songeât à m'y garder, je demandai à Charles Friedel de m'accueillir dans son laboratoire. J'y passai deux années après lesquelles suffisamment au courant je revins à l'École où j'ai toujours travaillé depuis. Pendant longtemps, ce fut dans des conditions assez difficiles; ne pouvant plus rester aux appointements de quinze cents francs par an, j'avais demandé un poste dans l'enseignement secondaire. Nommé au Collège Chaptal, j'y restai treize années, chargé d'une tâche intéressante mais lourde, qui ne me permettait de donner au laboratoire de recherches qu'une présence rare et très discontinue. Dans ces conditions peu favorables, je parvins cependant à produire un ensemble de travaux qui me firent donner en 1904 une maîtrise de conférences à la Sorbonne. Et comme Gernez venait d'atteindre l'âge de la retraite, on me confia la direction du laboratoire de Chimie de l'École Normale.

Je n'ai quitté ce laboratoire que pendant la guerre. En août 1914, libre de toute obligation militaire, j'ai demandé à reprendre mon grade de lieutenant dans un bataillon de chasseurs (j'avais autrefois servi dans cette arme); je ne reçus satisfaction qu'en partie : mon grade me fut rendu, mais avec affectation à l'École de Pyrotechnie militaire de Bourges. Là, j'effectuai une série de travaux dont je

ne puis faire état dans cette notice; je me bornerai à recopier ce que M. Haller (*loc. cit.*) a écrit à ce sujet. (Il avait visité l'École de Pyrotechnie alors que j'en étais absent pour cause de service.)

« Les installations qu'il y a faites, les perfectionnements qu'il y a introduits dans certaines fabrications réputées parmi les plus dangereuses, le dévouement qu'il y a montré, lui ont valu d'être promu capitaine, et d'être décoré de la Légion d'honneur dès 1916. »



## TRAVAUX RELATIFS A LA CRYOSCOPIE ET A L'ÉBULLIOSCOPIE

J'étais encore à l'École Normale lorsque mon père quitta le Sud-Oranais pour prendre le commandement de la Division de Grenoble. Cela me permit de faire la connaissance de Raoult qui m'accueillit avec bonté et me témoigna par la suite une réelle affection. Pendant les vacances, il m'initia lui-même à ses méthodes que, revenu à Paris, je fis tous mes efforts pour répandre. Nombre de chimistes hésitaient à les employer et me confiaient leurs produits en vue d'une détermination de poids moléculaires. Je leur montrais combien la chose était simple et, en particulier, je puis dire que j'introduisis la pratique de la Cryoscopie chez Berthelot en l'enseignant à Scheurer-Kestner, et chez Joly en l'enseignant à Amat (qui en tira parti dans ses études sur les pyrophosphites). On voyait en moi, à l'époque, un spécialiste de la question; aussi Friedel me chargea-t-il d'écrire pour le deuxième supplément du dictionnaire de Wurtz les articles Cryoscopie et Ébullioscopie. Plus récemment, en 1913, c'est également à moi que la Société de Physique demanda pour son Recueil de constantes, les pages qui traitent de ces matières ainsi que de la Tonométrie.

*Démonstration de la formule de Van't Hoff.* — En 1885 Van't Hoff, par des considérations de pression osmotique, était arrivé à cette conclusion que la constante de Raoult avait pour valeur le quotient $\frac{0{,}02\,T^2}{L}$, T étant la température absolue et L la chaleur latente de fusion (ou d'ébullition) du solvant considéré. La démonstration

Intensification de la fabrication du fulminate de mercure , qu'il a réussi à rendre quinze fois plus forte journellement sans disposer de plus de place .
Perfectionnement des balles éclairantes et incendiaires existantes en France .
Montage de la fabrication d'une autre espèce de balles de ce genre , en usage à l'étranger , dont il n'avait eu entre les mains q'un seul exemplaire , sans aucun renseignement .
Etude des modes de chargement les plus efficaces dans les obus de tous calibres des nombreux explosifs nouveaux proposés pendant la guerre .

de Van't Hoff, quoique irréprochable, n'avait pas paru claire, il semblait n'y tenir compte ni du travail de la pesanteur, ni de celui de la pression atmosphérique, en outre il spécifiait qu'il avait négligé la différence des chaleurs spécifiques du solvant pris à l'état solide et à l'état liquide, de l'eau et de la glace par exemple.

Dans une conférence faite au laboratoire de Friedel, je donnai une démonstration différant de celle de Van't Hoff; suivant un cycle analogue au sien, mais évaluant tous les travaux, j'appliquai les deux principes fondamentaux de la thermodynamique.

Cela me fournit deux égalités qui, retranchées l'une de l'autre, me donnèrent la relation voulue; le terme où figure la différence des chaleurs spécifiques en question, ayant le même coefficient dans les deux membres à soustraire, s'élimine complètement.

Van't Hoff, à qui j'avais communiqué mon travail, me demanda de lui en envoyer plusieurs tirages à part.

*Ébullioscopie de divers sels dissous dans l'éther.* — Parmi les anomalies qui, au début, avaient provoqué une certaine suspicion à l'égard des découvertes de Raoult, il y avait celles que présentent les électrolytes en solution aqueuse. Arrhénius venait d'en proposer une explication faisant appel à une hypothèse hardie, celle de la dissociation électrolytique. Le degré de celle-ci, dans une solution donnée, étant déterminé par des mesures de conductibilité, on peut calculer *a priori* les anomalies que doit présenter cette solution vis-à-vis des lois de Raoult. Or, les mesures expérimentales fournissent des nombres qui ne sont point en accord avec ces calculs; cela est dû à diverses complications dont il faudrait tenir compte alors que souvent on les connaît fort mal.

Mais on pouvait se demander si la théorie d'Arrhénius était susceptible même d'être vérifiée qualitativement : nombre de solvants organiques dissolvent des sels en donnant des solutions assez conductrices, celles-ci allaient-elles présenter les anomalies osmotiques qu'exige le fait de l'ionisation? Telle est la question que je voulais contribuer à élucider.

Il ne paraissait pas commode d'opérer par cryoscopie parce que les solvants auxquels je pensais ne se congèlent que très au-dessous

de 0°; j'eus alors recours à l'ébullioscopie des sels en solution éthérée.

Soient P le pourcentage de l'électrolyte, $\Delta T$ l'élévation du point d'ébullition observé, K la constante normale, on calcule la quantité $\frac{KP}{\Delta T}$; s'il n'y a ni dissociation, ni association, on doit trouver ainsi le poids moléculaire du corps dissous. Pour savoir quel serait ce poids pour une dilution infinie, on extrapole : construisant la courbe ayant pour abscisses les $\Delta T$ et pour ordonnées les quantités $\frac{\Delta T}{P}$, on la prolonge jusqu'à l'origine et l'on a ainsi une ordonnée dont on multiplie l'inverse par K.

Or, je trouvai que les molécules salines s'associent d'une façon croissante quand la concentration augmente, et cela rapidement; que, pour les solutions les plus diluées sur lesquelles je pouvais raisonnablement opérer (élévation de 0°, 15 seulement), il y avait encore association, mais que par extrapolation, on arrivait au nombre normal, $Fe\,Cl^3$ et $Zn\,Cl^2$ par exemple, pour les chlorures ferrique et zincique.

Les solutions de ces sels sont conductrices, une dissociation en deux, trois ou quatre ions devrait, en utilisant le mode de calcul précédent, conduire à des nombres deux, trois ou quatre fois trop petits.

Il en faut conclure que l'hypothèse d'une action du solvant se bornant à dissocier $Zn\,Cl^2$, par exemple, soit en Zn Cl et Cl, soit en Zn et 2 Cl, ne rend pas compte de ce que l'on observe.

Les choses sont probablement beaucoup plus compliquées.

Les résultats que j'ai obtenus ici ont été rapportés par Raoult dans son ouvrage intitulé *Tonométrie;* on y trouve également rapportés des travaux tout à fait analogues, datant aussi de 1897 (parfois de 1898), portant sur des solutions conductrices de sels dans l'acétone (Dutoit et Friedrich), dans la pyridine, le benzonitrile, l'aniline (Werner). Tous sont d'accord; dans aucune des solutions étudiées, l'ébullioscopie n'a permis de déceler un phénomène d'ionisation.

*Cryoscopie en solution cyanhydrique.* — Le résultat précédent ne

serait-il pas dû au manque de sensibilité de l'ébullioscopie ? La cryoscopie ne donnerait-elle pas des renseignements plus précis ? L'idée me vint pour voir ce qu'il en serait de m'adresser à l'acide cyanhydrique. Ce liquide fond à — 13°, température qui n'est point inabordable; il dissout divers corps en donnant des solutions conductrices du courant électrique.

Ces raisons auraient suffi par elles-mêmes, mais une autre assez importante venait se joindre aux précédentes. D'après Nernst, tout liquide possédant une constante diélectrique élevée doit avoir un fort pouvoir ionisant. Or, la constante de l'acide cyanhydrique est 96, supérieure à celle de l'eau, 80. On pouvait donc espérer qu'à concentration égale les électrolytes se montreraient plus dissociés dans le nitrile organique que dans l'eau.

Je déterminai d'abord la constante normale en dissolvant dans l'acide prussique pur divers composés organiques, alcool, chloroforme, benzène; j'examinai ensuite le cas de l'acide sulfurique; contrairement à ce que l'on aurait attendu, d'après les idées de Nernst, cet acide n'est point dissocié ici, sa solution n'est pas conductrice et son poids moléculaire fut trouvé correct.

Par contre, je vis qu'en solutions cyanhydriques étendues, les seules d'ailleurs qu'il soit possible de réaliser, l'iodure de sodium et le nitrate de potassium sont complètement dissociés en deux ions.

Des observations analogues ont été faites dans l'acide formique par Zanninovitch Tessarin; l'acide chlorhydrique n'y est pas dissocié, tandis que le chlorure de sodium y est presque aussi dissocié que dans l'eau.

Si donc la constante diélectrique joue le rôle que lui attribue Nernst, on s'explique la forte dissociation observée avec certains sels, mais le cas des acides sulfurique ou chlorhydrique montre que d'autres facteurs peuvent annihiler son action.

*Cryoscopie dans l'hydrate* $SO^4H^2, H^2O$. — On distingue les combinaisons dont rend compte la valence habituelle et les autres, appelées parfois moléculaires, que caractérise souvent une faible stabilité. L'état de demi-dissociation où sont probablement ces combinaisons à l'état liquide permettait-il de les utiliser comme

solvants cryoscopiques ? S'il en était ainsi, on avait un nouveau choix de ces solvants; par exemple, à l'acide sulfurique trop hygroscopique, on pourrait substituer l'hydrate $SO^4H^2, H^2O$. De plus, il était à supposer qu'un électrolyte présentant un ion commun avec un solvant de ce genre n'y présenterait pas des anomalies aussi considérables que dans l'eau.

L'hydrate $SO^4H^2, H^2O$ me fournit une véritable constante cryoscopique et cela me permit, entre autres choses, de déterminer pour la première fois le poids moléculaire de l'acide urique par une méthode physique.

Des mesures faites sur les solutions de sulfate de quinine ont montré qu'aux faibles dilutions on n'est point gêné par la dissociation électrolytique.

Ce travail, ainsi qu'il l'a indiqué, a suggéré à Lœwenherz des recherches où il a utilisé comme solvant le sel de Glauber.

*Cryoscopie dans le tétrabromure d'acétylène.* — Le tétrabromure d'acétylène était donné comme non congelable à — 20°. Ayant observé qu'il fondait à 0°, 13, je pensai que de faibles quantités d'impuretés devaient abaisser considérablement son point de fusion, autrement dit qu'il devait posséder une constante cryoscopique élevée. Je déterminai celle-ci, qui en effet égale 217, plus de dix fois celle de l'eau; aussi, devait-on pouvoir étudier avec ce bromure des solutions très étendues. J'ai cherché à voir si, à faible dilution, la molécule d'iode $I^2$ n'aurait pas tendance à se dissocier en 2 I, mais même avec des abaissements du point de congélation de quelques centièmes de degrés seulement, l'iode s'est décelé comme encore biatomique dans sa molécule.

## TRAVAUX DIVERS

*Liquéfaction de l'allène et de l'allylène* (en collaboration avec M. Chavanne).

L'allène $CH^2 = C = CH^2$ et l'allylène $CH \equiv C — CH^3$ sont deux hydrocarbures isomériques; il nous a paru intéressant d'étudier

comparativement leur liquéfaction. D'une part, il est toujours important de voir de quelle façon se modifient les constantes physiques quand on passe d'un isomère à un autre, la constitution de ces deux corps étant bien établie; d'autre part, il semblait peu probable que les deux gaz en question aient été jamais obtenus à un haut degré de pureté; Moissan venait de montrer le parti que l'on pouvait tirer de la liquéfaction et de la solidification pour arriver aux gaz purs, nous avons suivi sa méthode.

On solidifiait l'hydrocarbure mis en œuvre en le refroidissant par de l'air liquide, et l'on faisait alors un excellent vide dans le récipient qui le renfermait. Le laissant ensuite se réchauffer on observait ses changements d'état, tout en mesurant sa température à l'aide d'un couple fer constantan.

Nous avons pu ainsi déterminer les points de fusion et les tensions de vapeur de ces hydrocarbures solides, et après liquéfaction leurs points d'ébullition ainsi que leurs points critiques (ces derniers par la méthode d'apparition et de disparition de l'image d'un bec de gaz produite par réflection sur la surface du liquide contenu dans un tube scellé).

M. Picon a, depuis, mesuré à nouveau les points de fusion et d'ébullition de l'allylène préparé par une méthode nouvelle, il a trouvé les mêmes nombres que nous.

*Travaux effectués sur les glaciers du mont Blanc* (à la demande de Jansen).

1° *Dosages d'ozone.* — Jansen pensait que les rayons ultra-violets envoyés par le soleil devaient ozoniser partiellement l'air mais que, comme ce fluide absorbe rapidement ces rayons, l'ozonisation devait être beaucoup plus forte dans les régions élevées de l'atmosphère que dans les plus basses. Cette opinion est bien celle qui a cours actuellement, mais Jansen croyait que la différence devait être parfaitement décelable si l'on comparait l'air à la base et au sommet du mont Blanc. Il avait déjà fait faire des mesures aux Grands Mulets qui semblaient lui donner raison.

Mais ces mesures n'avaient mis en œuvre que de minimes volumes

d'air (de l'ordre du litre), elles ne pouvaient guère inspirer confiance. La difficulté, qui avait dû empêcher mon prédécesseur d'opérer sur une plus grande masse, c'est celle d'aspirer une quantité sufflsante d'air en des lieux où l'on n'a pas de moteurs, et où le liquide des aspirateurs à retournement est sujet à se congeler. J'imaginai un appareil où une injection continue de vapeur d'eau dans une trompe à eau renversée provoquait l'aspiration. La vapeur était fournie par une chaudière en cuivre chauffée à l'aide d'un fourneau Primus. L'air avant de se rendre à la trompe passait dans un barboteur à disque troué (disque de porcelaine) formant double fond; dans ce barboteur on mettait un mélange d'eau, d'iodure et d'arsénite de potassium. L'idée d'un barboteur de ce genre m'avait été inspirée par le dispositif employé par M. Schlœsing pour doser l'ammoniaque atmosphérique.

Le résultat des mesures faites au bas du glacier des Bossons, aux Grands Mulets et au sommet, sur des quantités d'air de l'ordre de 1 à $2^{m^3}$, passant en une heure ou deux, fut que la quantité d'ozone est sensiblement la même au trois endroits, si on la rapporte à une masse d'air constante. D'une part, il y a un brassage énergique de l'air en ces contrées, d'autre part les rayons producteurs d'ozone doivent être arrêtés à des hauteurs bien supérieures à $4810^{m}$.

2° *Étude d'une ligne télégraphique posée sur la glace.* — Jansen se préoccupait d'enregistrer à Chamonix les indications d'instruments placés au sommet du mont Blanc, en particulier celle d'un thermomètre enregistreur, j'ai essayé ce que donnerait une ligne de deux fils télégraphiques ordinaires posés à même la glace à une certaine distance l'un de l'autre. L'isolement se montra très suffisant (57 ohms par exemple, un isolement parfait devant nonner 59) et j'ai pu facilement téléphoner sans piles du sommet aux Grands Mulets. Mais le fil s'enfonce dans la glace et les mouvements de celle-ci l'étirent jusqu'à rupture; la ligne ne dure que quelques jours au maximum.

# TRAVAUX DE CHIMIE ORGANIQUE

## TRAVAUX RELATIFS A L'ISOMÉRIE ÉTHYLÉNIQUE

*Études de propylènes dibromés.* — Reboul ayant attaqué la tribromhydrine de la glycérine par la potasse avait obtenu un halogénure qu'il avait formulé $CH^2 = C\,Br - CH^2\,Br$; il le donnait comme bouillant à 151°, mais les chimistes qui avaient repris cette réaction indiquaient 141°.

Or, les propylènes dibromés que l'on peut vraisemblablement attendre ici sont au nombre de trois, deux isomères stériques un *cis* et un *trans*, correspondant à la formule

$$CH\,Br = CH - CH^2\,Br$$

et le corps

$$CH^2 = CBr - CH^2\,Br.$$

On pouvait donc admettre que Reboul et ses successeurs avaient obtenu deux de ces isomères. Je me proposai de voir ce qu'il en était et de tâcher d'arriver au troisième; la possession des deux isomères stériques aurait été en effet intéressante: vu l'aptitude réactionnelle de l'atome de brome primaire, qu'ils renferment, on aurait pu en dériver parallèlement deux séries de corps stéréo-isomériques.

De longues recherches me permirent d'établir que Reboul s'était trompé en indiquant 151° au lieu de 141°. Je cherchai alors à obtenir les isomères $CH\,Br = CH - CH^2\,Br$, mais malgré tous mes efforts je n'arrivai qu'à l'un d'eux, l'autre reste encore à découvrir.

*Études sur l'isomérie des acides crotonique, isocrotonique et vinylacétique.* — Alors que dans le domaine des isomères actifs sur la lumière polarisée la stéréochimie avait reçu d'éclatantes confirmations, nombre de problèmes relatifs à l'isomérie *cis-trans* étaient encore en suspens lorsque j'entrepris cette étude.

On donnait comme exemple typique d'une isomérie de ce genre le cas des acides maléique et fumarique; on citait beaucoup plus

rarement celui des acides crotonique et isocrotonique, parce qu'en effet on était beaucoup moins certain de la nature de leur isomérie.

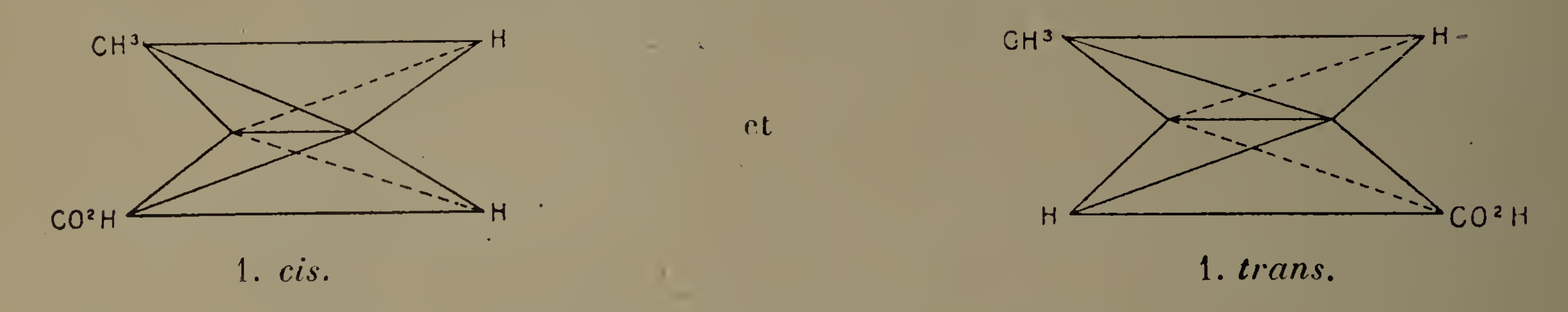
Sans faire appel à la chimie dans l'espace, on prévoit deux acides éthyléniques linéaires $C^4 H^6 O^2$, ils répondent aux formules :

(1) $$CH^3.CH = CH.CO^2H$$

et

(2) $$CH^2 = CH - CH^2CO^2H,$$

mais la stéréochimie veut qu'à la première de ces deux formules correspondent deux isomères représentés dans l'espace par les figures suivantes (où les deux tétraèdres figurent les deux atomes de carbone doublement liés) :




1. *cis.* 1. *trans.*

Tant que la stéréochimie a été peu développée, on a admis que l'acide crotonique était correctement figurent par la formule (1) et l'acide isocrotonique par la formule (2). Plus tard, on a accepté l'idée qu'il devait y avoir trois acides éthyléniques linéaires $C^4 H^6 O^2$, mais qu'on n'en connaissait encore que deux.

L'acide isocrotonique était-il le stéréisomère de l'acide crotonique ou bien était-il l'acide (2), c'est-à-dire l'acide vinylacétique, c'est ce que l'on ne pouvait dire avec certitude. Certes, l'acide isocrotonique se transforme facilement à chaud en acide crotonique, oxydé par la potasse à température élevée il donne deux molécules d'acétate de potassium, et ces réactions militeraient en faveur d'une formule $CH^3 CH = CH CO^2 H$.

Mais on sait aussi qu'un acide possédant une double liaison en $\gamma$ sous l'influence de la chaleur, ou par action de la potasse, voit sa double liaison migrer facilement en $\beta$; les arguments invoqués ci-dessus sont donc impuissants à résoudre cette délicate question d'isomérie.

Je l'abordai par un autre chemin : si l'on pouvait obtenir des acides halogénés du type $CH^2X.CHX.CH^2.CO^2H$, la lettre X représentant ici du chlore ou du brome, on pourrait les comparer aux composés que donnent les acides crotonique et isocrotonique quand on leur fait fixer l'halogène X. S'il y avait identité avec l'un d'eux, l'halogénure dérivant de l'acide isocrotonique par exemple, cet acide serait bien l'acide vinylacétique. Dans le cas contraire, il ne pourrait être que le stéréoisomère prévu pour l'acide crotonique. De plus, l'acide vinylacétique, qui dans cette hypothèse ne serait pas encore connu, pourrait probablement être obtenu en faisant agir la poudre de zinc et l'alcool sur le dibromure nouveau.

Voici le chemin que j'ai suivi pour réaliser ce programme : j'ai abandonné à eux-mêmes pendant un mois des mélanges d'épichlorhydrine (ou d'épibromhydrine)

$$CH^2X.\underbrace{CH—CH^2}_{O}$$

et d'acide cyanhydrique. Il s'est fait ainsi presque quantitativement les nitriles alcools (1) $CH^2X.CHOH.CH^2CN$. Une attaque par les halogénures $PX^5$ les a convertis en nitriles dihalogénés

$$CH^2X.CHX.CH^2.CN$$

qui, saponifiés par l'hydracide HX, ont donné les acides

$$CH^2X.CHX.CH^2.CO^2H,$$

c'est-à-dire les acides $\beta\gamma$ dichloro ou dibromobutyriques.

Ces deux acides fondent tous deux à 49° alors que les halogénures dérivant des acides crotonique ou isocrotonique ont des points de fusion notablement plus élevés; la question était donc résolue.

De plus, en attaquant par la poudre de zinc l'acide 3.4-dibromobutyrique, que j'avais préparé, j'obtins l'acide vinylacétique,

$$CH^2 = CH—CH^2—CO^2H.$$

(1) J'ai prouvé que ces composés étaient bien linéaires en les transformant en acide crotonique par action de l'acide iodhydrique.

Fichter venait de montrer qu'on pouvait l'obtenir également en décomposant par la chaleur l'acide β oxyglutarique, j'ai vérifié l'identité de ces deux corps d'origine différente.

*Structure du cyanure d'allyle.* — Le cyanure d'allyle peut être obtenu par réaction à froid du bromure d'allyle sur le cyanure de potassium dissous dans l'eau. Un tel mode de formation conduit à lui attribuer la formule :

$$CH^2 = CH - CH^2 - CN.$$

Cependant, à l'époque où je l'étudiai, il était couramment admis qu'il répondait à une formule isomérique de la précédente :

$$CH^3 - CH = CH - CN.$$

C'est qu'en effet quand on l'hydrate par l'eau en présence de potasse, on obtient l'acide isocrotonique

$$CH^3 . CH = CH - CO^2H.$$

Mais comme la potasse provoque fréquemment des déplacements des doubles liaisons, cet argument n'a que peu de valeur. Il me parut qu'on pouvait empêcher cette migration de la double liaison en la supprimant momentanément par fixation de deux atomes de brome; on produirait alors la saponification du nitrile ainsi saturé par l'eau en présence d'acide bromhydrique, et l'on retrouverait ensuite la double liaison à sa place primitive en faisant agir la poudre de zinc au sein de l'alcool. Suivant que l'on obtiendrait l'acide vinylacétique ou l'acide isocrotonique, on saurait à quoi s'en tenir sur la constitution du cyanure d'allyle.

Je m'aperçus, en faisant la bibliographie de la question, que le travail projeté par moi avait déjà été exécuté par deux chimistes différents : von Lippmann en Autriche, et Palmer en Amérique. Tous deux étaient arrivés à la même conclusion, le dibromure du cyanure d'allyle saponifié fournit l'acide $CH^3.CH\,Br.CH\,Br.CO^2\,H$ dérivant de l'acide isocrotonique.

Malgré cela, je résolus de voir par moi-même ce qu'il en était,

et j'eus raison, car j'obtins des résultats qui contredisaient complètement ceux de mes prédécesseurs. Cela tient, je crois, à ce qu'il ne faut négliger aucune précaution si l'on veut arriver à quelque chose de net : on doit fabriquer soi-même le cyanure d'allyle et le cyanure de potassium qui le donnera, il faut faire réagir ces deux corps à froid. (v. Lippmann opérait à 110°.)

Quand on fixe le brome il est préférable de rester en dessous de — 10°, bien que cela ne soit pas absolument indispensable; il ne faut pas opérer, comme mes prédécesseurs, sur de trop faibles quantités, car on obtient plusieurs composés bromés difficiles à séparer (un dibromé et plusieurs monobromés). (v. Lippmann avait opéré sur le produit brut de la bromuration.) Le cyanure d'allyle ne doit pas être vieux. En observant toutes ces prescriptions, on arrive finalement au dibromure de l'acide vinylacétique, puis à cet acide. Le cyanure d'allyle a donc bien sa double liaison en bout.

Si cependant on abandonne ce nitrile dans un vase en verre pendant quelques mois les résultats sont plus complexes, la bromuration donne deux dibromures, celui de l'acide vinylacétique et celui de l'acide isocrotonique, ce dernier d'ailleurs en moindre quantité. Il en faut conclure que le cyanure d'allyle frais mérite bien son nom, mais qu'il s'isomérise facilement, tout au moins en partie, quand on le conserve dans le verre.

J'ai répété cette étude plusieurs fois, je l'ai fait répéter par un de mes élèves, nous n'avons jamais retrouvé les résultats de v. Lippmann et Palmer.

*Influence de la présence d'une liaison multiple entre deux atomes de carbone, reliés l'un à une fonction alcool, l'autre à une fonction acide, sur la formation d'une lactone.* — On sait la facilité avec laquelle une fonction alcool et une fonction acide, faisant partie d'une même molécule, réagissent l'une sur l'autre pour donner une lactone, quand elles sont situées en $\gamma$ l'une par rapport à l'autre.

En serait-il de même quand les atomes de carbone situés en $\alpha$ et $\beta$ se trouveraient triplement ou doublement liés ?

En ce qui concerne le second cas, la réponse affirmative était fort probable puisque les $\gamma$ diacides *cis*, l'acide maléique par exemple,

donnent facilement un anhydride interne. Quant au premier cas, on ne connaissait pas de corps le présentant.

Les composés les plus simples sur lesquels on puisse étudier la question auraient été les acides alcools

$$CH^2OH.C \equiv C.\ COOH$$

et

$$CH^2OH.CH = CH.COOH \quad (cis).$$

Tous deux étaient inconnus. Je réussis à les préparer, le premier grâce à l'action du gaz carbonique sur le liquide obtenu en ajoutant de l'alcool propargylique à du bromure d'éthylmagnésium, le second en attaquant l'acide β γ-dichlorobutyrique par le carbonate de potasse au sein de l'eau tiède [1].

Il ne me fut pas possible d'obtenir une lactone dérivant de l'acide acétylénique, tandis que l'acide éthylénique se transforma de suite en anhydride interne dès sa préparation même. Ainsi, la triple liaison empêche ici un phénomène qui se produit très facilement en présence d'une double ou d'une simple liaison. On observe le même genre de fait quand on compare les acides succinique, maléique et acétylène dicarbonique; les deux premiers donnent aisément un anhydride, le troisième s'y refuse.

L'acide alcool acétylénique que j'avais obtenu ouvrait ici un champ d'action intéressant puisqu'il suffisait de lui faire fixer deux atomes univalents pour retomber sur le cas des acides γ alcools α acétyléniques. J'observai, en effet, avec un de mes élèves,

---

[1] Hill et Cornelison avaient essayé d'obtenir la lactone

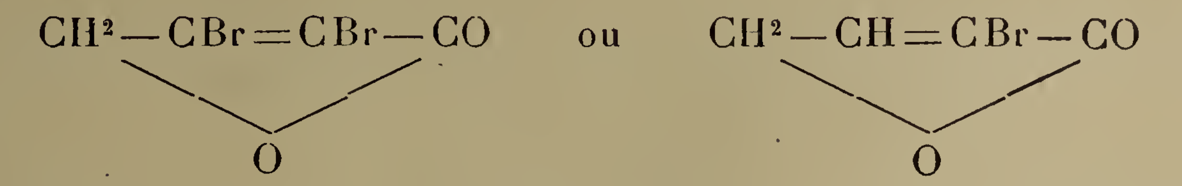
$$\underbrace{CH^2.CH = CH - CO}_{O}$$

par réduction de l'olide

$$\underbrace{CH^2 - CBr = CBr - CO}_{O};$$

ils ont écrit qu'ils croyaient en avoir eu en solution aqueuse au millième.

M. Viguier, que la fixation de deux atomes de brome, ou d'une molécule d'acide bromhydrique, sur l'acide acétylénique fournit simultanément un acide *trans* $CH^2$ OH.C Br = C Br — $CO^2$ H, ou $CH^2$ OH — CH = C Br — CO OH, et une lactone (1)




provenant des acides *cis*, stéréoisomères des précédents.

Ces faits s'interprètent fort bien si l'on accepte, tout au moins comme une première approximation, la représentation tétraédrique de l'atome de carbone. Dans les acides alcools dont il s'agit ici, il y a quatre atomes de carbone, donc quatre tétraèdres; lorsque deux de ceux-ci sont rattachés l'un à l'autre, ils ont un, deux ou trois sommets communs, suivant qu'il s'agit d'une simple, d'une double ou d'une triple liaison. Si l'acide alcool est acétylénique, les centres de gravité de ces quatre tétraèdres sont en ligne droite, les deux tétraèdres médians ayant une face commune. On voit que les deux oxhydriles, qui sont situés chacun sur l'un des sommets libres des tétraèdres extrêmes, sont alors fort distants, et ne peuvent se rapprocher beaucoup; on ne doit pas s'attendre à les voir réagir facilement l'un sur l'autre.

Dans le cas d'un acide éthylénique, les deux tétraèdres médians n'ont plus qu'une arête commune autour de laquelle ils peuvent osciller un peu; les tétraèdres extrêmes sont rattachés chacun à l'un des tétraèdres médians, par un sommet. Suivant la position respective (*cis* ou *trans*) de ces deux points d'attache, les deux tétraèdres extrêmes seront voisins ou éloignés, et il en sera de même des oxhydriles qu'ils portent. Dans le premier cas, une légère déformation de l'assemblage permettra la lactonisation, dans le second elle ne sera pas possible, et c'est bien ce que l'on observe.

On voit que, quelque grossière que soit la représentation tétraédrique, elle est cependant commode pour interpréter les faits.

---

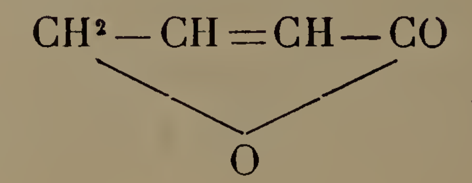
(1) Hill et Cornelison avaient déjà préparé la première de ces lactones, mais d'une tout autre manière.

## QUELQUES SYNTHÈSES ORGANIQUES

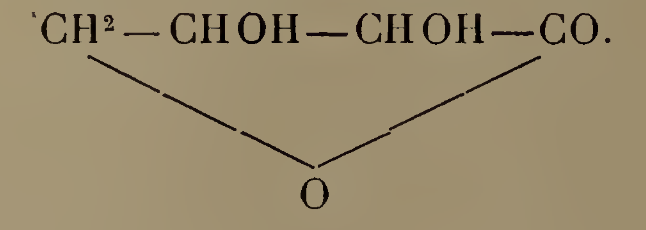
Toutes les fois que, dans une réaction, on obtient un corps qui n'avait point encore été préparé, ou qui ne l'avait pas été de cette façon, on peut dire que l'on a fait une synthèse nouvelle. On en fait donc constamment dans les travaux de chimie; j'en ai cité dans le Chapitre précédent, et l'on en rencontrera dans le suivant, mais j'ai cru devoir mettre à part les faits qui vont suivre, parce qu'ils n'auraient pas trouvé place ailleurs, étant donné l'ordre suivi.

*Synthèse des érythrites et d'un acide r érythronique.* — La synthèse des érythrites avait été faite par Griner qui partait de l'érythrène; j'ai obtenu l'érythrite inactive par un chemin tout différent et en commençant par préparer l'acide *r*-érythronique qui ne l'avait pas encore été.

A cet effet, j'ai utilisé la lactone




décrite ci-dessus. En l'attaquant par le permanganate de baryum en solution diluée soit à 0°, soit à — 5°, j'ai réussi à lui faire fixer deux oxhydriles et à obtenir ainsi une lactone érythronique racémique :




Passant de celle-ci aux sels de brucine correspondants, j'ai montré qu'elle pouvait être dédoublée en inverses optiques, et je suis arrivé ainsi au sel de brucine de l'acide *d*-érythronique, que Ruff avait dérivé de l'arabinose *d*.

Hydrogénant la lactone *r* précédente par l amalgame de sodium, j'ai obtenu l'érythrite inactive par nature.

Il en faut conclure que la fixation des deux oxhydriles s'est faite sur la lactone, composé *cis*, comme elle se fait sur l'acide maléique, c'est-à-dire sur deux valences primitivement liées ensemble. Ce fait, qui semblerait tout naturel, est à noter car il est loin d'être de règle; on sait en particulier que la fixation du brome sur les acides maléique et fumarique se fait tout autrement, et que l'on n'a pu trouver encore la loi qui régit de telles additions.

Dans un travail parallèle au précédent, j'ai effectué la synthèse d'un acide oxéthylérythronique en partant du nitrile

$$C^2H^5OCH^2.CHOH.CH^2.CN$$

que j'avais dérivé de l'épiéthyline.

Une synthèse différente, qui a fourni l'érythrite *r* et l'*i*-érythrite, a été effectuée dans mon laboratoire par M. Pariselle qui, préparant une thèse sous ma direction, avait pris comme matière première l'éther $CH^2 = CH — CH^2 CH^2. O CH^3$ que j'avais découvert peu auparavant.

*Synthèses dans le domaine de la dialdéhyde malonique.* — La dialdéhyde malonique, la plus simple des dialdéhydes β, malgré les efforts de Claisen, et de ses élèves, n'a pu encore être obtenue autrement qu'en solution aqueuse. J'ai réussi à en préparer un dérivé monobromé cristallisé en attaquant très énergiquement par le brome et l'eau au soleil l'éther $CH Br = C Br —CH^2 O C H^3$ que j'avais dérivé de l'éther méthylpropargylique.

La première fois que j'ai obtenu ce composé, je ne me doutais pas de sa nature; la réaction était toute nouvelle; pour le corps résultant, l'analyse et la cryoscopie indiquaient la formule

$$C^3 H^3 O^2 Br,$$

ses réactions étaient celles d'un acide énergique (attaque des carbonates, formation de sels, virage des indicateurs colorés), en sorte que je crus être en présence d'un acide $CHBr = CH — CO OH$, stéréoisomérique du corps de même formule découvert par Wallach.

Mais étant revenu par la suite sur cette étude, j'établis nettement

qu'il s'agissait d'une dialdéhyde

$$CHO - CHBr - CHO$$

ou plutôt de son tautomère

$$CHOH = CBr - CHO,$$

lequel, en effet, comme les aldéhydes β cétoniques, doit être fortement acide.

L'attaque de ce corps par les hydrazines me fournit, soit des composés nouveaux, soit des corps déjà obtenus par action du brome sur des pyrazols, ce qui, dans ce cas, permettait de déterminer la position de l'halogène restée jusque-là incertaine.

La coloration que donne cette dialdéhyde avec le chlorure ferrique, son caractère acide, son action sur l'isocyanate de phényle, établissent l'énolisation au moins partielle de ce corps.

Il a été depuis obtenu au laboratoire de Claisen à partir de l'acide mucobromique.

*Synthèse de glycols biprimaires et linéaires* $CH^2 OH.(CH^2)^n CH^2 OH$. — Des glycols de ce genre, à partir de $n = 2$, ont été obtenus par divers auteurs; d'abord par M. l'abbé Hamonet qui eût à vaincre de grosses difficultés, puis par Bouveault et Blanc qui hydrogénaient des éthers-sels.

J'ai réussi à obtenir les glycols où $n = 2, 3, 4, 6$ en hydrogénant à froid par l'hydrogène en présence de noir de platine, divers glycols acétyléniques qui seront indiqués plus loin.

*Synthèse du γ-chloracétate d'éthyle* $CH^2 Cl - CO - CH^2 CO^2 C^2 H^5$. — Dans sa remarquable synthèse de l'acide citrique, Haller avait utilisé le produit brut de l'attaque de l'éther acétylacétique par le chlore. D'après lui, ce produit est un mélange d'éthers acétylacétique α et γ chlorés. La présence du composé γ est indispensable, sans lui on ne saurait arriver à l'acide citrique.

Or, d'après Hantzsch, dans la réaction précitée il ne se fait pas du tout du composé γ chloré.

Je cherchai à obtenir celui-ci à partir de l'éther

$$CH^2Cl.CHOH.CH^2.COOC^2H^5$$

que j'avais préparé lorsque j'avais étudié l'action de l'acide cyanhydrique sur l'épichlorhydrine. Une oxydation chromique en présence d'eau me donna un mélange, d'où je pus retirer l'éther cétonique en passant par son sel de cuivre. J'obtins avec lui très nettement la réaction sur la thiourée, que Hantzsch avait déclarée probante, formation d'un amidothiazylacétate d'éthyle :

```
              CH———S
              ‖    |
CO²C²H⁵ — C   C — NH²
            \ //
             N
```

Je portai ce produit à M. Haller qui le trouva semblable à celui dont il était parti, à cela près qu'il ne renfermait pas de l'isomère $\alpha$.

Depuis il a été donné par M. Hamel une préparation plus aisée de ce corps; on y trouve confirmation du point de fusion que j'avais indiqué pour le composé cuprique et qui avait été contesté par Schotterbeck.

*Synthèse du picène.* — Le picène est un hydrocarbure que l'on rencontre en faible quantité dans les portions du goudron de houille qui bouillent à température élevée.

J'ai montré qu'on l'obtient quand on fait réagir le bromure d'éthylène sur la naphtaline en présence de chlorure d'aluminium. Roux, qui avait étudié cette réaction, avait signalé qu'il s'y trouvait un carbure auquel il avait attribué la formule $C^{10}H^6(C^{10}H^7)^2$. J'ai pu établir qu'il s'agissait en réalité du picène $C^{22}H^{14}$, et j'ai suggéré que ce mode d'obtention conduisait à y admettre deux noyaux naphtaléniques réunis par une chaîne de deux atomes de carbone. C'est bien en effet ce qu'on trouve dans la formule actuellement démontrée, mais avec cette addition, que je n'avais pas vue, que les deux noyaux naphtaléniques sont liés aussi directement l'un à l'autre.

*Synthèse de la quinoléine.* — En faisant agir l'aniline sur le propylène dibromé $CH Br = CH - CH^2 Br$ j'ai obtenu la base secondaire

H
Br C
CH
$CH^2$
NH

qui, portée au rouge en présence de chaux, a fourni la quinoléine avec un bon rendement. Il y a eu départ d'acide bromhydrique et d'hydrogène. Cette synthèse n'est certes pas la première, mais c'est l'une des plus simples que l'on puisse invoquer pour justifier la formule adoptée pour la quinoléine.

## RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

Les composés acétyléniques possèdent de très grandes aptitudes réactionnelles, car ce sont des corps tout à fait incomplets desquels il est facile de passer à des combinaisons plus saturées. Dans ces transformations, on conserve les fonctions présentes dans les molécules mises en œuvre, tout en en introduisant d'autres, si on le désire (par exemple la fonction cétone que donne l'hydratation). Si, de plus, le corps est acétylénique vrai, il offre l'avantage de se prêter à de multiples synthèses par l'intermédiaire de ses dérivés sodé, magnésien, cuivreux ou argentique. Il y a là une mine qui serait d'une grande richesse, si la matière première était plus abordable.

Mais jusqu'ici, seul l'acétylène a pu être vulgarisé. Avant qu'il le fût, certains pensaient, peut-être, que les études faites sur lui n'avaient qu'un intérêt bien minime, puisqu'elles ne conduisaient à aucune application pratique; c'est là un reproche que l'on fait volontiers à toute étude de ce genre, et il est toujours aussi peu justifié.

L'industrie des parfums emploie quelques carbures acétyléniques,

c'est qu'elle ne regarde pas beaucoup au prix, et elle a soin de s'adresser aux matières premières les plus accessibles comme l'œnanthol par exemple.

A part ce fait accidentel, la plupart des composés acétyléniques, et surtout des composés acétyléniques vrais, sont des raretés fort pénibles à préparer. On ne les obtient qu'au prix d'efforts prolongés, et il ne faut pas s'attendre, quand on s'engage dans cette voie, à fournir une production intensive.

Néanmoins, ces efforts ne restent pas infructueux, et de très réels progrès ont déjà été obtenus, dont plusieurs dans mon laboratoire. Si nous n'avons pas rendu les composés acétyléniques aussi courants que l'alcool ou la benzine, nous les avons rendu plus accessibles, et nous avons mieux fait connaître un assez grand nombre d'entre eux, en même temps que nous en préparions de nouveaux.

*Progrès dans la préparation des carbures acétyléniques vrais.* — Pour avoir de tels carbures, on attaque ordinairement par la potasse aqueuse, ou alcoolique, les halogénures du type $R - CX = CH^2$ (X représentant ici du chlore ou du brome).

Cette méthode présente deux inconvénients. Le premier c'est qu'il n'est pas toujours aisé de se procurer l'halogénure voulu. On y arrive en attaquant les cétones par le pentachlorure ou bromure de phosphore, mais cette réaction, qu'a étudiée M. Bourguel dans mon laboratoire, donne naissance à des mélanges assez complexes.

Le second inconvénient est ici l'action migratrice qu exerce la potasse sur les liaisons multiples, et qui fait que les données anciennes sur les carbures acétyléniques vrais sont si souvent inexactes. Ces carbures supposés purs sont habituellement riches en isomères; il arrive même (cas du bromure $C^6H^5 - CH^2 - CBr = CH^2$) que l'action de la potasse ne fournisse pas du tout de carbure acétylénique vrai.

J'ai indiqué une méthode générale permettant d'obtenir les halogénures du type $R - CH^2 - CBr = CH^2$, celle qui consiste à faire réagir le propylène dibromé $CH^2 = CBr - CH^2Br$ sur les dérivés magnésiens de Grignard. J'ai pu ainsi obtenir divers halogénures beaucoup plus purs que ceux décrits précédemment sous leurs

noms, ainsi que d'autres nouveaux. Les rendements sont bons surtout si l'on a soin de verser la solution éthérée du dérivé magnésien dans le dibromure, comme l'a proposé M. Bourguel.

Pour éviter les migrations, au lieu d'enlever une molécule d'acide bromhydrique aux corps $R - C\,Br = CH^2$, je leur fais fixer deux atomes de brome; il en résulte des tribromures $R.C\,Br^2.CH^2\,Br$ qui, sous l'action de l'alcool sodé à froid, deviennent des dibromures éthyléniques $R\,C\,Br = CH\,Br$. Il suffit de traiter ces derniers par la poudre de zinc et l'alcool pour avoir les carbures $R - C \equiv CH$ à un haut degré de pureté.

Parfois, cependant, je n'ai pu appliquer cette méthode; ainsi le bromure $C^6\,H^5\,CH^2.C\,Br = CH^2$, lorsque j'ai essayé de lui faire fixer deux atomes de brome, a donné beaucoup d'acide bromhydrique. J'ai alors tourné la difficulté en faisant agir sur les dérivés magnésiens non plus le bromure $CH^2 = C\,Br - CH^2\,Br$, mais le bromure $CH\,Br = C\,Br - CH^2\,Br$ dont j'ai indiqué la préparation. En l'utilisant, je pensais arriver aux corps $R - CH^2\,C\,Br = CH\,Br$, mais le dérivé magnésien, pris en quantité suffisante, enlève ces deux atomes d'halogène, en sorte que l'on obtient immédiatement le carbure $R - CH^2 - C \equiv CH$ désiré. C'est ainsi que j'ai pu, pour la première fois, préparer le phénylpropine $C^6\,H^5.CH^2.C \equiv CH$. Je cite ce carbure parce qu'il est très fragile, se transformant très facilement soit en isomère $C^6\,H^5\,C \equiv C - CH^3$, soit en goudrons, en sorte qu'on n'avait pu l'obtenir, même en utilisant la méthode si douce de MM. Lebeau et Picon.

Dans un travail de thèse, M. Bourguel a apporté une solution élégante au même problème : il attaque l'halogénure $R - CBr = CH^2$ par l'amidure de sodium lequel, ainsi qu'il l'a démontré, donne ainsi à l'état de pureté le dérivé sodé $R - C \equiv C\,Na$.

Pour montrer le progrès effectué, je cite un exemple : le cyclohexylpropine $C^6\,H^{11}.CH^2.C \equiv CH$ a été obtenu pour la première fois dans mon laboratoire, et cela en utilisant l'action du bromure de cyclohexylmagnésium sur le bromure $CH^2 = C\,Br - CH^2\,Br$, puis attaquant le corps formé par l'amidure de sodium. Or, M. Bourguel, en un temps restreint, a préparé 450g de ce carbure (qui lui ont servi à faire les cyclohexyl-butine-pentine-hexine et divers

acides dérivant de ces carbures). Deux ans auparavant, nous n'aurions pas voulu entreprendre la fabrication de plus de quelques grammes du premier de ces corps.

*Études de carbures deux fois acétyléniques vrais.* — Jusqu'en 1925, on n'avait décrit que deux carbures présentant deux fois le groupement — $C \equiv CH$ des carbures acétyléniques vrais, le diacétylène et le bipropargyle. Encore, le premier était-il presque inconnu.

J'ai effectué sur le dipropargyle divers travaux qui m'ont conduit, entre autres choses, à un acide

$$CO^2H - C \equiv C - CH^2 - CH^2 - C \equiv C - CO^2H$$

dont l'hydrogénation (*voir* plus loin) m'a fourni une synthèse de l'acide subérique.

Quant au diacétylène, $CH \equiv C - C \equiv CH$, je viens de dire qu'il était à peine connu. Bæyer l'avait découvert en chauffant au sein d'une solution de chlorure cuivreux ammoniacal l'acide diacétylène dicarbonique (provenant de l'oxydation du dérivé cuivreux de l'acide propiolique). Il avait ainsi obtenu un gaz mais, a-t-il dit, en quantité trop faible pour chercher s'il se liquéfierait facilement. Ce gaz précipitait le chlorure cuivreux ammoniacal en un rouge plus violet que celui de l'acétylure cuivreux, et le nitrate d'argent en jaune. Cette propriété, et celle de fournir un iodure $CI \equiv C—C \equiv CI$, seul corps analysé, était tout ce que Bæyer avait fait connaître de ce carbure.

Avec l'aide de M. Prévost, qui débutait ainsi dans la recherche, nous avons obtenu le diacétylène d'une façon plus simple (quoique délicate à mettre en œuvre) en attaquant par la potasse alcoolique les tétrabromures d'érythrène.

Il avait fallu, au préalable, nous procurer le butadiène, ce à quoi nous sommes arrivés par un procédé non encore signalé, la déshydratation par l'anhydride phosphorique de l'alcool

$$CH^2 = CH - CHOH - CH^3.$$

L'attaque des tétrabromures d'érythrène par la potasse est très violente. Elle avait déjà été étudiée par Grimaux et Clœz; mais ils

n'en avaient pas tiré grand'chose, ils avaient simplement signalé qu'elle fournit un bromure $CH^2 = C\,Br - C\,Br = CH^2$ extrêmemement instable se polymérisant en quelques minutes, en sorte qu'ils n'avaient pu l'analyser. Nous avons réussi à prolonger de plusieurs heures la vie de ce corps ce qui nous a permis de déterminer ses constantes.

Quant au diacétylène, nous avons pu l'obtenir sous forme liquide, déterminer sa densité, son indice pour la raie D, sa réfraction moléculaire, son point d'ébullition, son poids moléculaire, analyser un de ses dérivés argentiques, et obtenir son hexabromure.

La constitution de ce dernier a fait l'objet de diverses hypothèses. Sabanejew, qui en avait obtenu une petite quantité, en envoyant dans du brome le gaz provenant de l'attaque de l'acétylure cuivreux par l'acide chlorhydrique, y voyait un dérivé du cyclobutane et attribuait la cyclisation nécessaire dans ce cas à une polymérisation de l'acétylène monobromé.

Noyes pensait que l'acétylure cuivreux, par oxydation, avait pu donner un peu de diacétylénure; c'est donc la présence de diacétylène qui, selon lui, provoquait la présence de cet hexabromure, lequel serait

$$CHBr^2 - CBr^2 - CBr = CHBr.$$

Willstätter, qui avait obtenu le même hexabromure en attaquant le cyclobutène par le brome, voyait en lui un corps cyclique, mais avec une autre disposition des halogènes que Sabanejew.

Nous avons pu montrer que ce bromure se forme, comme Noyes l'avait supposé, à partir du diacétylène, mais que les formules cycliques étaient à rejeter parce que, traité par la poudre de zinc et l'alcool, il redonne le diacétylène. Nous avons proposé, pour ce corps, la formule

$$CHBr^2 - CBr = CBr - CHBr^2$$

qui nous paraît très vraisemblable, mais demande confirmation.

J'ai indiqué une méthode apte à donner d'autres carbures deux fois acétyléniques vrais et je l'ai utilisée pour la préparation de deux d'entre eux. Cette méthode dérive directement de celle que j'ai indiquée plus haut pour obtenir des composés monoacétylé-

niques vrais : on fait agir le propylène dibromé $CH^2 = C\,Br — CH^2Br$ sur les dérivés dimagnésiens mixtes $(CH^2)^n$ $(Mg\,Br)^2$. On obtient ainsi des corps $CH^2 = C\,Br — (CH^2)^{n+2} — C\,Br = CH^2$ que l'on attaque par la potasse. (L'amidure de sodium ne nous a pas jusqu'ici permis d'obtenir des composés diacétyléniques vrais.) Appliquant cette méthode aux dérivés dimagnésiens, que donne le bromure de pentaméthylène, j'ai préparé les carbures :

$$CH \equiv C — (CH^2)^7 — C \equiv CH$$

et

$$CH \equiv C — (CH^2)^{12} — C \equiv CH$$

*Études sur les alcools acétyléniques vrais.* — On ne connaissait, dans cette série, qu'un seul représentant, l'alcool propargylique de Henry. J'ai poursuivi l'étude de ce corps dans diverses directions, puis j'ai cherché à obtenir quelques-uns de ses homologues.

J'ai d'abord préparé l'alcool $CH \equiv C — CH^2 — CH^2\,OH$ en partant de l'éther $CH^2 = CH — CH^2 — CH^2\,O\,CH^3$ dont je réalisai la synthèse. Pour cela, je fixai deux atomes de brome sur cet éther, puis j'attaquai le composé saturé formé par l'acide bromhydrique. On arrive ainsi au bromure $CH^2\,Br — CH\,Br — CH^2 — CH^2\,Br$; une attaque par la potasse lui enlevant une molécule d'hydracide conduit à l'halogénure $CH^2 = C\,Br — CH^2 — CH^2\,Br$, de là on passe à l'alcool $CH^2 = C\,Br — CH^2 —CH^2\,OH$, auquel on enlève encore une molécule d'acide bromhydrique.

Le bromure intermédiaire $CH^2 = C\,Br — CH^2 — CH^2\,Br$ fournit un dérivé magnésien avec lequel, par action de l'éther chlorométhylique, on peut atteindre le corps

$$CH^2 = CBr — CH^2 — CH^2 — CH^2\,O\,CH^3$$

(non publié encore). Or, de cet éther, on peut passer à l'alcool

$$CH \equiv C — (CH^2)^2\,CH^2\,OH.$$

on a donc là une méthode de récurrence, qu'il serait toutefois pénible de mener loin, les rendements n'étant pas assez élevés.

A ces alcools primaires, il y a des isomères secondaires prévus. J'ai indiqué deux méthodes qui permettent de les atteindre. La première

m'est tout entière personnelle, elle consiste en l'attaque des organo-magnésiens mixtes par l'acroléine monobromée $CH^2 = C\,Br - CH\,O$. On obtient ainsi des alcools du type $CH^2 = C\,Br - CH\,OH - R$ auquel on enlève une molécule d'acide bromhydrique, ce qui donne l'alcool $CH \equiv C - CH\,OH - R$. J'ai ainsi préparé les alcools où R égale $CH^3$, $C^2\,H^5$, et $C^3\,H^7$ (linéaire). Au cours de ce travail, j'ai étudié la destruction de ces alcools par la potasse; ils donnent de l'acétylène, mais aussi des acides $R.CH^2.CO\,OH$.

La seconde méthode (publiée partiellement) est une généralisation avec mise au point (peut-être pas définitive) d'une réaction signalée par Jotsitch. Il faisait agir des aldéhydes, ou des cétones, sur le liquide obtenu quand on sature d'acétylène une solution éthérée de bromure d'éthylmagnésium, cela lui donnait des glycols du type $R\,CH\,OH.C \equiv C - CH\,OH\,R$ par exemple.

(Et puisque je parle de ces glycols, je mentionnerait que M. Dupont, faisant une thèse sous ma direction, a montré que l'on a ainsi chaque fois non pas un glycol, mais deux glycols stéréoisomériques.)

Or, Jotsitch avait obtenu à trois reprises, en même temps que des glycols, des alcools acétyléniques vrais en faible quantité; parmi ceux-là se trouvait l'alcool propargylique.

J'ai pu systématiser le fait. Jotsitch et ses élèves attribuent la formation de ces alcools à la présence d'un dérivé $CH \equiv C\,Mg\,Br$, dont je ne nie nullement la possibilité, et ils cherchent les conditions les plus favorables à l'obtention de celui-ci. Pour ma part, j'ai pensé que l'on réaliserait la formation d'alcools acétyléniques vrais en attaquant le dérivé $Br\,Mg - C \equiv C - Mg\,Br$, dont la formation des glycols atteste l'existence, par une seule molécule d'aldéhyde (et plutôt par moins encore). J'ai pu ainsi obtenir à nouveau l'alcool

$$CH \equiv C - CHOH - CH^3,$$

et d'autres inconnus :

$CH \equiv C - CHOH - CH^2Cl$, $CH \equiv C - CHOH - CHCl - CH^2Cl$, ....

Les deux méthodes ont leurs inconvénients : l'acroléine monobromée est extrêmement pénible à manier à cause de ses propriétés

lacrymogènes, mais l'emploi du dérivé dimagnésien avec moins d'une molécule d'aldéhyde consomme en pure perte une notable quantité de magnésium et de bromure d'éthyle.

Je ne me suis pas attaqué aux alcools tertiaires acétyléniques vrais, ceux-ci ayant fait récemment l'objet de synthèses dans divers laboratoires, notamment celui de M. Locquin.

Louis Henry, l'éminent chimiste de Louvain, que je n'avais pas l'honneur de connaître, a bien voulu, à propos de mes travaux sur les alcools acétyléniques, m'envoyer une lettre de félicitations. Ces travaux l'intéressaient tout particulièrement, car le premier, il avait su obtenir un alcool possédant une triple liaison.

*Glycols acétyléniques.* — J'ai mentionné plus haut que M. Dupont avait repris avec succès dans mon laboratoire l'étude des glycols acétyléniques de Jotsitch. J'avais moi-même obtenu divers glycols de cette série par des procédés différents.

Généralisant une réaction qui avait été employée par Henry avec les dérivés organozinciques, et par Hamonet [1] avec les dérivés organomagnésiens mixtes saturés, je fis agir l'éther chlorométhylique sur les corps $C^2 (Mg Br)^2$ et $Br Mg C \equiv C - (CH^2)^n O CH^3$, ce qui me donna les éthers diméthyliques de divers glycols acétyléniques. Restait à les déméthyler; j'employai à cet effet l'acide bromhydrique, mais comme celui-ci se fixait sur la triple liaison, il fallait éviter cet écueil. J'y parvins en fixant au préalable deux atomes de brome, que j'éliminais ultérieurement en faisant appel à la poudre de zinc en présence d'alcool.

La même suite de réactions appliquée aux dérivés dimagnésiens des carbures deux fois acétyléniques vrais me fournit des glycols deux fois acétyléniques, tel le composé

$$CH^2OH - C \equiv C - CH^2 - CH^2 - C \equiv C - CH^2OH$$

dérivé du bipropargyle.

J'obtins d'autres glycols deux fois acétyléniques par oxydation

---

[1] L'action de l'éther chlorométhylique sur les magnésiens acétyléniques a été employée postérieurement par D. Gauthier, puis par Jotsitch.

des dérivés cuivreux d'alcools acétyléniques vrais, par exemple le composé

$$CH^2OH - C \equiv C - C \equiv C - CH^2OH$$

qui fut le premier des glycols acétyléniques connu.

Les glycols acétyléniques les plus simples sont au nombre de deux; l'un, acétylénique disubstitué, $CH^2\,OH - C \equiv C - CH^2\,OH$, avait été découvert par Jotsitch. J'ai fait la synthèse de l'autre

$$CH \equiv C - CHOH - CH^2OH$$

qui est acétylénique vrai; pour cela, j'ai attaqué le dérivé dimagnésien de l'acétylène par l'aldéhyde chlorée prise en petite quantité. On obtient ainsi la chlorhydrine $CH \equiv C - CH\,OH - CH^2\,Cl$ qui, traitée par la potasse en présence d'éther, fournit l'oxyde d'éthylène

$$CH \equiv C - \underset{\diagdown\; O \;\diagup}{CH - CH^2}.$$

Il suffit d'hydrater cet oxyde par contact prolongé avec de l'eau pour arriver au glycol.

Ce dialcool, bien cristallisé, offre une absence de propriété assez inattendue : en présence d'ammoniaque, il ne précipite ni le chlorure cuivreux, ni le nitrate d'argent. C'est le premier exemple d'un composé acétylénique vrai ne donnant pas ainsi de précipitations. La présence des deux oxhydriles est pour beaucoup dans ce fait car, après leur éthérification, les précipitations redeviennent normales. La nature acétylénique vraie du corps n'est cependant pas douteuse, d'ailleurs ce glycol précipite le nitrate d'argent alcoolique, et il donne avec le chlorure cuivreux en suspension dans un peu d'eau un composé d'un beau jaune. Il précipite les sels mercuriques.

*Glycérines acétyléniques.* — On n'en connaissait encore pas. Les deux plus simples ont pour formules :

$$CH^2OH.CHOH.C \equiv C.CH^2OH$$

et

$$CH \equiv C - CHOH - CHOH - CH^2OH.$$

Je n'ai pu obtenir la première, mais j'en ai préparé nombre de dérivés : son éther monométhylique

$$CH^2OH.CHOH.C \equiv C - CH^2OCH^3,$$

et la monochlorhydrine de celui-ci :

$$CH^2CL.CHOH.C \equiv C.CH^2OCH^3$$

son éther diméthylique

$$CH^2OCH^3.CHOH.C \equiv C.CH^2OCH^3,$$

son épiméthyline

$$\underbrace{CH^2 - CH}_{O} - C \equiv C - CH^2OCH^3.$$

Le point de départ a été l'action de l'aldéhyde chlorée sur le dérivé magnésien de l'éther méthylpropargylique. Seul le manque de matière première a empêché de poursuivre ce travail jusqu'à l'obtention de la glycérine dont on n'était pas loin.

Je m'occupe de la seconde glycérine; par action du dichlorure d'acroléine sur le dérivé dimagnésien de l'acétylène, j'ai obtenu sa dichlorhydrine, $CH^2 Cl.CH Cl.CH OH.C \equiv CH$, d'où j'ai dérivé une épichlorhydrine acétylénique

$$CH^2Cl - \underbrace{CH - CH}_{O} - C \equiv CH$$

non encore communiquée, puis un glycol

$$CH^2Cl.CHOH.CHOH.C \equiv CH,$$

lequel ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal, mais colore en jaune le chlorure cuivreux humide (comme le fait le glycol $CH^2 OH - CH OH - C \equiv CH$). Je poursuis cette étude.

*Érythrite acétylénique.* — L'action de l'aldéhyde chlorée sur le composé $C^2 (Mg Br)^2$ m'a fourni une masse goudronneuse dont j'ai pu tirer, non sans difficultés, divers dérivés d'une érythrite,

en particulier le dioxyde

$$\overset{\displaystyle O}{\diagup\;\diagdown}$$
$$CH^2 - CH - C \equiv C - CH - CH^2,$$
(avec un pont O entre le premier $CH^2$ et CH, et un pont O entre le dernier CH et $CH^2$)

qui, par hydratation, m'a donné l'érythrite

$$CH^2OH.CHOH.C \equiv C.CHOH.CH^2OH.$$

Je pense que le dioxyde est un mélange de deux isomères stériques, néanmoins je n'ai pu le démontrer, car il bout et fond à point fixe. Son produit d'hydratation cristallise, mais en une masse molle d'où il est fort long d'extraire, fondant bien, l'érythrite signalée ci-dessus, ce qui permet de supposer la présence d'une autre isomérique avec elle.

D'ailleurs, en substituant à l'aldéhyde chlorée l'éther dichloré,

$$CH^2Cl.CHCl.O.C^2H^5,$$

dans la réaction initiale, j'ai obtenu cette fois deux isomères :

$$CH^2Cl - \underset{\displaystyle OC^2H^5}{\underset{|}{CH}} - C \equiv C - \underset{\displaystyle OC^2H^5}{\underset{|}{CH}} - CH^2Cl$$

que j'ai pu séparer en passant par leurs dibromures.

*Hydrogénation des composés acétyléniques.* — Cette hydrogénation avait été faite avec succès par Sabatier qui utilisait l'hydrogène en présence de nickel ou de cuivre. Sans opérer à température très élevée, on était amené cependant à vaporiser le corps à hydrogéner. Voulant opérer sur l'acide

$$CO^2H.C \equiv C - (CH^2)^2 - C \equiv C - CO^2H$$

que nous avions préparé, M. Vavon et moi, à partir du bipropargyle, et ne pouvant songer à le vaporiser, nous cherchions une méthode qui permit d'opérer à froid. L'idée nous vint d'avoir recours à l'action catalytique du noir de platine de Löw, qui n'avait pas encore été employée avec des corps acétyléniques. Le procédé nous conduisit facilement à l'acide subérique, ainsi que je l'ai mentionné déjà.

La commodité de la méthode nous incita à l'appliquer à d'autres exemples; tandis que M. Vavon hydrogénait des aldéhydes et des terpènes, je continuai l'hydrogénation des composés acétyléniques, ce qui, on l'a vu, m'a permis de passer des glycols acétyléniques aux glycols saturés correspondants.

Au cours de ces hydrogénations, j'ai constaté un fait inattendu, l'hydrogénation possible des fonctions éthers-oxydes. Ce fait est aujourd'hui bien connu, il a surpris au début. J'avais d'ailleurs, dès 1892, signalé quelque chose du même genre : si l'on attaque l'éther méthylpropargylique par du sodium, on obtient le dérivé sodé de l'allylène. Ce fut le premier exemple connu de l'hydrogénation d'un éther-oxyde.

*Caractérisation des composés acétyléniques vrais par leurs dérivés triiodés.* — Lorsqu'on traite par l'iode avec modération les dérivés cuivreux des composés acétyléniques vrais, on obtient des iodures du type $CI \equiv C - R$. Mais si l'iode est en excès, et si l'on insiste suffisamment, ces iodures fixent deux atomes d'iode, on arrive ainsi à des dérivés triiodés $CI^2 = CI - R$.

On en avait obtenu quelques-uns avant moi, mais on doutait de leur constitution. (Le traité de Beilstein, à l'époque où je les étudiais, 3e édition, considérait que le dérivé correspondant à l'allylène, devait être un triiodopropane.)

Ayant établi leur nature, j'en ai préparé un assez grand nombre; ce sont, la plupart du temps, des composés bien cristallisés, fondant nettement, en sorte que j'ai proposé de les faire servir à la caractérisation des composés acétyléniques vrais. On fait le dérivé cuivreux, on le chauffe au sein de l'eau avec de l'iodure de potassium et de l'iode en excès, on détruit ensuite cet excès, on extrait à l'éther, et l'on a le dérivé triiodé. Il suffit de peu de matière, puisqu'on enlève un atome d'hydrogène, qui pèse 1, pour ajouter trois atomes d'iode qui pèsent 381.

Je ne développe point quelques autres travaux, tel que celui qui m'a permis d'obtenir les dinitriles, non encore connus, des acides β-oxy et β-bromoglutariques et glutaconiques.

Dans mes travaux, j'ai parfois été aidé par mes élèves; lorsque cela s'est produit j'ai toujours associé leur nom au mien dans mes publications, alors que la plupart du temps il s'agissait de débutants que j'initiais à la recherche en leur faisant répéter, sous ma direction, la fabrication, mise au point par moi, d'une matière dont j'avais besoin pour aller plus loin.

Dès que ces jeunes gens m'ont paru munis d'assez de technique pour pouvoir commencer à marcher seuls, je me suis abstenu de publier avec eux, tout en continuant à les faire profiter du fait que j'avais plus d'expérience qu'eux.

## OUVRAGES EN LIBRAIRIE

*Traités de Chimie à l'usage de l'enseignement secondaire.* — J'ai publié, à l'usage des classes de Lycée, un Traité de Chimie qui en est à sa 14e édition. Dès les premières éditions, j'ai cherché à y faire aux notions de Chimie générale une part importante, ce qui n'était pas l'usage à l'époque, sans toutefois me lancer dans des questions que mes lecteurs n'auraient pu comprendre, faute d'avoir reçu l'instruction préalable voulue.

M. Brillouin a bien voulu, dans un article d'une page de la *Revue générale des Sciences* (1906), attirer l'attention sur mes Volumes. Qu'il me soit permis de citer quelques phrases de sa conclusion :

« Tout dans ce petit livre est ainsi disposé de manière à donner à l'élève le sens juste de ce qu'est la Chimie expérimentale, du rôle que jouent les lois chimiques comme guides dans le travail du laboratoire. C'est bien un livre élémentaire, clair et sobre, non pas de cette clarté tout artificielle et purement verbale trop recherchée et trop vantée, mais de la clarté particulière qui convient à la science chimique.

» ... Je tiens à signaler ce petit livre comme un des meilleurs et des plus originaux dont le renouvellement des programmes ait provoqué l'apparition. »

*La molécule chimique.* — Un volume in-16, de la collection E. Borel, chez Alcan, 1920.

Dans ce livre, je fais une sorte d'historique des découvertes qui, de Lavoisier à Le Bel et Van't Hoff, ont conduit à la notation chimique actuelle. J'y montre que, quelle que soit l'importance considérable de l'hypothèse d'Avogadro, celle-ci a beaucoup moins servi qu'on ne le croit, dans l'établissement des formules en usage de nos jours. L'impression que j'ai voulu donner, c'est que la Chimie a su se tirer d'affaire par ses propres moyens, lorsqu'elle s'est trouvée en présence d'un problème à résoudre. Et les chimistes ont en effet le droit d'éprouver quelque fierté professionnelle, lorsque les découvertes récentes de la Physique viennent corroborer les idées qu'ils avaient émises, à la suite de leurs études, sur la classification des corps simples, sur la structure des molécules, sur l'association tétraédrique des atomes de carbone, etc.

Ce petit livre a été couronné par l'Académie des Sciences (Prix de Parville, 1922).

## TRAVAUX EFFECTUÉS DANS LE LABORATOIRE DE L'ÉCOLE NORMALE DEPUIS QUE J'EN AI LA DIRECTION

J'ai pris cette direction en novembre 1904, mais ce n'est qu'en 1907 que le personnel ancien s'étant renouvelé, j'ai eu affaire à mes propres élèves.

Il a été fait à ce jour dans mon laboratoire vingt-quatre diplômes d'études supérieures de chimie.

Il a été passé huit thèses de doctorat d'État, provenant de chez moi, et je puis affirmer sans aucune exagération que ce sont toutes d'excellentes thèses. Pour deux d'entre elles (MM. Mauguin et Duffour), je n'ai fait que donner l'accès du laboratoire, leurs auteurs n'étaient point des débutants, ils se dirigeaient parfaitement tout seuls. En ce qui concerne les autres, j'ai pu aider par mes conseils leurs auteurs qui, la plupart du temps, ont amorcé leur travail

en poursuivant l'étude d'une réaction que j'avais commencé à examiner.

Cela ne les a pas empêchés, bien entendu, de marquer leurs recherches d'une originalité toute personnelle, et de continuer ensuite à produire par eux-mêmes.

Voici la nomenclature de ces thèses :

En 1910 : MAUGUIN, *Les amides bromosodées.*

En 1911 : PARISELLE, *Étude d'une glycérine en* $C^4$.

En 1912 : DUFFOUR, *Contribution à l'étude de dérivés complexes de l'iridium.*

En 1912 : VIGUIER, *Recherches sur l'aldéhyde tétrolique.*

En 1912 : DUPONT, *Sur les γ-glycols acétyléniques.*

En 1913 : VAVON, *Réductions catalytiques en présence de noir de platine. Application à la transformation en alcools des aldéhydes et des cétones.*

En 1925 : BOURGUEL, *Recherches sur la préparation des carbures acétyléniques vrais.*

En 1925 : FAILLEBIN, *Hydrogénation d'aldéhydes et de cétones en présence de noir de platine.*

J'ajoute que nous avons toujours ouvert le laboratoire aux physiciens qui nous le demandaient, lorsque la chimie entrait pour quelque chose dans leurs études. C'est ainsi que M. Ollivier a longuement travaillé chez nous, que M. Villard y travaille toujours et que M. Darmois y a fait les nombreuses distillations d'essence de térébenthine dont il a eu besoin au moment où il a préparé la remarquable étude de ce liquide, qu'il a fait connaître dans sa Thèse de doctorat.

76100 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS et C^ie^, Quai des Grands-Augustins, 55.